



(13) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**  
(10) **DE 199 42 796 A 1**

(5) Int. Cl. 7:  
**C 11 D 17/00**  
C 11 D 3/08

**DE 199 42 796 A 1**

(21) Aktenzeichen: 199 42 796.8  
(22) Anmeldetag: 8. 9. 1999  
(23) Offenlegungstag: 5. 10. 2000

(66) Innere Priorität:  
199 13 434.0 25. 03. 1999  
(67) Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:  
Volk, Harald, Dr., Mondercange, LU; Pütz, Mike,  
Capellen, LU; Jeschke, Peter, Dr., 41468 Neuss, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(51) **Builder-haltige Tablette**  
(52) Builder-haltige Tabletten, die ein Additiv enthalten, welches ein kristallines schichtförmiges Natriumsilicat und eine copolymeres Polycarbonsäure enthält, können ohne die Verwendung von zusätzlichen Tabletterhilfsmitteln bzw. zusätzlichen Sprengmitteln hergestellt werden und weisen dennoch ein vergleichbares Aufsäuerhalten wie Tabletten auf, bei denen derartige Komponenten einzeln zugegeben werden, die jedoch zusätzlich Tabletterhilfsmittel und Sprengmittel enthalten. Darüber hinaus können derartige Tabletten mit vergleichbarer Härte bei niedrigeren Preßdrücken erhalten werden. Insbesondere Wasserenthärtertabletten können so einen besonders hohen Wirkstoffgehalt aufweisen, da die Verwendung von Hilfsmitteln, die nicht zur Wasserenthärterfunktion beitragen, weitgehend unterbleibt.

**DE 199 42 796 A 1**

## Beschreibung

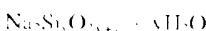
Die Erfindung betrifft baufestigende Tablettens, die kristalline Schichtsilicate enthalten und sich zum Waschen bzw. Reinigen bzw. zur Wasserenthartung eignen.

1. Tablettens besitzen gegenüber pulverförmigen Mitteln eine Reihe von Vorteilen, wie eine niedrige Dosierung und geringen Bedarf an Verpackungsvolumen. Probleme ergeben sich jedoch dadurch, daß zur Herstellung einer hinreichenden Form- und Bruchbeständigkeit beim Verpressen der pulverförmigen Bestände le verhältnismäßig hohe Preßdrücke angewendet werden müssen. Aufgrund der starken Verfestigung derartiger Tablettens durch vielfach unzureichende Zerfalls- und Lösegemeinschaften bei der Anwendung auf Um oder derartige Probleme in den Omtl zu bekommen, werden in der Regel Tablettierhilfsmittel den eigentlichen Wirksubstanzen zugesetzt. Dabei handelt es sich beispielsweise um Polyethylenglykole, typischerweise mit Molekülmassen von 1000 bis 6000 g/mol, die üblicherweise 2 bis 6 Gew.-% der gesamten Tablettensrezeptur ausmachen. Um ein schnelles Auflösen der Tablettens zu ermöglichen, werden darüber hinaus sogenannte Sprengmittel zugesetzt. Derartige Sprengmittel, die üblicherweise in Mengen von 3 bis 30 Gew.-% der Tablettens eingesetzt werden, sind beispielsweise mikrokristalline Cellulose, oder quellbare synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon. Sowohl bei den Tablettierhilfsmitteln als auch bei den Sprengmitteln handelt es sich dabei um Zusätze, die selbst nicht zur Wirkung der jeweiligen tablettierten Mittel beitragen. Daher setzen diese Zusätze den Wirkstoffgehalt der Tablettens herab.

Dementsprechend besteht nach wie vor der Bedarf nach Wirkstoffen, die gleichzeitig als Tablettierhilfsmittel bzw. Sprengmittel fungieren und so den Einsatz besonderer Tablettierhilfsmittel und Sprengmittel überflüssig machen.

2. Jetzt wurde gefunden, daß in Tablettens, in denen kristalline Schichtsilicate und besondere Copolymeren in Form eines geeigneten hergestellten Compounds enthalten sind, ohne den Einsatz solcher weiterer Hilfsmittel auskommen und dennoch bei verhältnismäßig niedrigen Preßdrücken unter Erhalt ihrer Bruchresistenz hergestellt werden können. Dabei weisen die Tablettens auch ohne den Einsatz besonderer Sprengmittel ein hervorragendes Löseverhalten auf.

Tablettens, die kristalline Schichtsilicate enthalten, sind an sich lange bekannt. In der Patentanmeldung WO 95/21998 werden bereits Tablettens beschrieben, die amorphe, teilkristalline und/oder kristalline schichtförmige Natriumsilicate der Formel



3. in Mengen von 2 bis 100 Gew.-% enthalten, wobei x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist. Eine in der Anmeldung beschriebene Wasserenthartungstablette enthält beispielsweise 20 bis 80 Gew.-% der kristallinen Schichtsilicate, sowie ggf. bis zu 80 Gew.-% Zeolith und/oder Phosphat, ggf. bis zu 50 Gew.-% Polycarboxylat, bis zu 15 Gew.-% polynere Polycarboxylate und bis zu 30 Gew.-% Linside. Die in einem Beispiel angegebene Tablette enthält dabei Methylhydroxypropylellulose als Sprengmittel.

4. Aus der EP-A-812 808 sind Wasserenthartertablettens bekannt, die bis zu 45 Gew.-% kristalline Schichtsilicate enthalten können, wobei sie darüber hinaus eine polyfunktionelle Carbonsäure oder ihr Salz, Carbonat und/oder Isocarbonat und Polymer enthalten. Weiter enthalten die Tablettens 1 bis 6 Gew.-% Bindemittel sowie bis zu 15 Gew.-% Sprengmittel.

5. Jetzt wurde gefunden, daß Tablettens, die neben anderen Inhaltsstoffen ein granulares Additiv enthalten, welches als wesentliche Bestandteile ein kristallines schichtförmiges Silicat und (co-)polymere Polycarboxylate enthalt, auch ohne den Einsatz zusätzlicher Tablettierhilfsmittel oder Sprengmittel bei moderaten Preßdrücken hergestellt werden können und leicht löslich sind.

6. Ein erster Gegenstand der Erfindung sind dementsprechend Tablettens, die Buildersubstanzen und gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln enthalten, oder Phasen derartiger Tablettens, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein pulverförmiges bis granulares Additiv enthalten, welches als wesentliche Bestandteile ein kristallines schichtförmiges Silicat der allgemeinen Formel (I)



7. worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22 ist und y für eine Zahl von 0 bis 33 schicht- und (co-)polymere Polycarboxylate erfüllt, wobei die Tablettens jedoch kein zusätzliches Sprengmittel, das keine Bindungswirkung aufweist, und maximal 2 Gew.-% zusätzliche Tablettierhilfsmittel enthalten.

8. Derartige kristalline schichtförmige Silicate der Formel (I) werden von der Firma Clariant (GmbH) unter den Handelsnamen Na-SKS vertrieben. Zu nennen sind hier beispielsweise Na-SKS-1 (Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · xH<sub>2</sub>O, Kenavatt), Na-SKS-2 (Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · xH<sub>2</sub>O, Magadina), Na-SKS-3 (Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · xH<sub>2</sub>O) oder Na-SKS-4 (Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · xH<sub>2</sub>O, Makatina).

9. Für die Zwecke der vorgelegenden Erfindung besonders geeignet sind Mittel, die kristalline Schichtsilicate der Formel (I) enthalten, in denen x für 2 steht. Von diesen eignen sich vor allem Na-SKS-5 (Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · xH<sub>2</sub>O, Na-SKS-5 · β<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · Na<sub>2</sub>O), Na-SKS-9 (Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · xH<sub>2</sub>O, Na-SKS-10 (Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · xH<sub>2</sub>O, Katenitti), Na-SKS-11 (Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · xH<sub>2</sub>O, Na-SKS-13 (Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · xH<sub>2</sub>O), insbesondere aber Na-SKS-6 (δ-Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Einen Überblick über alle Schichtsilicate geben z. B. die im "Hoechst High Chem. Magazin 14/1993" auf den Seiten 33-38 und in "Seifen-Ole- und Waschmittel-Jahrgang, Nr. 20/1993" auf den Seiten 805-808 veröffentlichten Artikel. Erfindungsgemäß wird wenigstens ein Teil der kristallinen schichtförmigen Silicate der Formel (I) über das erfindungsgemäß eingesetzte Binden Additiv in die Erfindung eingesetzt.

10. Wenn z. B. in der vorgelegten Erfindung weder ein weiterer Pulverförmiger Bestandteil noch ein weiterer Granulat bestandteil eingesetzt wird, so ist der Begriff "Tablettens" nicht mit einer Tablette im üblichen Sinn, sondern mit einer Kapsel oder einem Granulat zu verstehen. Hierzu gehören die Hohlperle oder der Aktivkohle, oder sonstige

# DE 199 42 796 A 1

Methacrylsäure bzw. deren Copolymeren mit weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren wie beispielsweise Acrolein, Dimethacrylsäure, Ethylacrylsäure, Vinylsuccinsäure, Allylsuccinsäure, Maleinsäure, Itumsäure, Itaconäure, Methacrylsulfinsäure, Vinylsulfinsäure, Styrolsulfinsäure, Acrylamidomethylpropansulfinsäure sowie Phosphorgruppen enthaltende Monomere wie beispielsweise Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure und Acrylamidomethylpropamphosphonsäure und deren Salze sowie Hydroxyethylmethacrylatesulfate, Allylsulfosulfonate und Allylalkoholphosphate. Derartige Polymere werden beispielsweise in den deutschen Patentanmeldungen WO-A-23 57 03, DE-A-44 39 978 und den europäischen Patentanmeldungen EP-A-1075 820 oder EP-A-0 451 518 beschrieben.

Bevorzugte (Co-)<sup>n</sup> Polymere weisen eine mittlere Moltasse von 1000 bis 100000 g/mol, vorzugsweise von 2000 bis 15000 g/mol und insbesondere von 12000 bis 35000 g/mol auf. Der Neutralisationsgrad der Säuregruppen liegt vorzugsweise bei 0 bis 90%, vorzugsweise bei 10 bis 80% und insbesondere bei 30 bis 70%.

Zu den geeigneten Polymeren zählen vor allem auch Homopolymeren der Acrylsäure und Copolymeren der (Meth-)Acrylsäure mit Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid.

Weitere geeignete Copolymeren leiten sich von Terpolymeren ab, die sich durch Polymerisation von 10 bis 70 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren mit 4 bis 8 C-Atomen bzw. deren Salzen, 20 bis 85 Gew.-% monoethylenisch ungesättigte Monocarbonsäuren mit 3 bis 10 C-Atomen bzw. deren Salzen, 1 bis 50 Gew.-% einfach ungesättigten Monomeren, welche nach der Verseitung Hydroxylgruppen an der Polymerkette freisetzen, und 0 bis 10 Gew.-% weiteren, radikalisch copolymerisierbaren Monomeren erhalten lassen. Für die ertragreiche Anwendung wird eine Verseitung der einfach ungesättigten Monomere, welche nach der Verseitung eine Hydroxylgruppe an der Polymerkette freisetzen, im sauren Milieu bevorzugt. Produkte der vorstehend genannten Art sind in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-43 00 772 und DE-A-195 16 957 bzw. in der WO-A-94/15978 beschrieben.

Ebenfalls geeignet sind Piroptopolymerisate von Monosacchariden, Oligosacchariden, Polysacchariden und modifizierten Polysacchariden, wie sie in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-40 03 172 und DE-A-44 15 023 beschrieben werden. Die in der europäischen Patentanmeldung offenbarer Piroptopolymerisate mit Proteinen tierischen oder pflanzlichen Ursprungs, insbesondere mit modifizierten Proteinen, sind ebenfalls gut geeignet.

Aus der Gruppe der Piroptopolymerisate werden bevorzugt Copolymerisate aus Zucker und anderen Polyhydroxyverbindungen und einer Monomernachrichtung der folgenden Zusammensetzung eingesetzt: 45 bis 95 Gew.-% monoethylenisch ungesättigte C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Monocarbonsäure oder Mischungen von C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Monocarbonsäuren und/oder deren Salze mit einwertigen Kationen, 4 bis 55 Gew.-% monoethylenisch ungesättigte Monosulfonsäuregruppen enthaltende Monomere, monoethylenisch ungesättigte Sehweinsäureester, Vinylphosphonsäure und/oder die Salze dieser Säuren mit einwertigen Kationen sowie 0 bis 30 Gew.-% wasserlösliche, monoethylenisch ungesättigte Verbindungen, die mit 2 bis 50 Mol Alkylenoxid pro Mol monoethylenisch ungesättigter Verbindung modifiziert sind. Solche Verbindungen werden in der DE-A-42 21 381 und in der DE-A-43 43 993 beschrieben.

Weitere geeignete Polymere sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Derivate in nicht oder nur teilneutralisierter Form. Üblicherweise fallen die Polyasparaginsäuren in Form ihrer Alkalimetall- oder Ammoniumsalze an. Man kann sich hieraus die nicht oder nur teilweise neutralisierten Produkte durch Zugabe entsprechender Mengen organischer oder anorganischer Säuren und gegebenenfalls Abtrennung der entstehenden Salze gewinnen.

Solche Produkte lassen sich auch durch die thermische Umsetzung von Maleinsäure und Ammoniak oder durch die Kondensation von Asparaginsäure und die anschließende Hydrolyse des entstandenen Polysuccinimids erhalten. Die Herstellung derartiger Produkte wird beispielsweise in der DE-A-36 26 672, DE-A-43 07 114, DE-A-44 27 257, EP-A-0 612 784, EP-A-0 644 257 und der WO-A-92/14753 beschrieben.

Besonders geeignet sind auch Piroptopolymerisate von Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren auf Salze der Polyasparaginsäure, wie sie üblicherweise bei den zuvor beschriebenen Hydrolyse des Polysuccinimids entstehen. Hierbei kann auf die sonst notwendige Zugabe von Säure zur Herstellung der nur teilneutralisierten Form der Polyasparaginsäure verzichtet werden. Die Menge an Polyspartat wird üblicherweise so gewählt, daß der Neutralisationsgrad aller im Polymerisat eingebauten Carboxylgruppen 80%, vorzugsweise < 7% nicht überschreitet. Produkte der genannten Art werden in der internationalen Patentanmeldung WO-A-94/01486 näher beschrieben.

Die Mengen, in welchen die mehr oder nur teilweise neutralisierten (co-)polymeren Polycarboxylate in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sind, werden bedingt durch den Gehalt der erfindungsgemäß eingesetzten Polymeren und deren Gehalt an diesen Bestandteilen.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Bildner-Additiv enthält das kristalline sehr reine Silicat der Formel 1 und die (co-)polymeren Polycarboxylate, wozuweise in Gewichtsverhältnissen von 140 bis 1:1, insbesondere von 2:1 bis 1:1, wobei Verhältnisse von 7:1 bis etwa 3:1, jeweils bezogen auf die wasserreiner berechneten Aktivitätszustände, besonders vorteilhaft sein können. Der Wassergehalt der erfindungsgemäß eingesetzten Bildner-Additive liegt vorzugsweise bei 4 bis 20 Gew.-%, wobei der obere sinnvolle Wert für den Wassergehalt davon abhängt, genaht wird, daß das Bildner-Additiv auch nach Lagerung bei erhöhten Temperaturen von beispielsweise 40 °C stabil und trotzdem sehr fest und nicht verschmilzen soll. Es hat sich gezeigt, daß der untere Wert für den Wassergehalt, das Lösevermögen des Bildner-Additivs beeinflußt. Aus Gründen der höheren Lösungsgeschwindigkeit des Bildner-Additivs soll deshalb Additive bevorzugt, welche 5 bis 15 Gew.-% Wasser und insbesondere 7 bis 12 Gew.-% Wasser aufweisen. Die Bestimmung des Wassergehalts erfolgt bei einer Temperatur von 140 °C und einer Dauer von 4 Stunden.

Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Bildner-Additive kann durch einfaches Erhitzenbringen des kri-

# DE 199 42 796 A 1

pH-Werten der eingesetzten Polymerlösung von kleiner als 4 ein Teil der Natriumionen des Silicats gegen Protonen ausgetauscht wird. Das Silicatgerüst mit seiner Schichtstruktur und der überwiegende Teil der Natriumionen bleiben jedoch unverändert. Dies führt dazu, dass die erfindungsgemäß eingesetzten Bildner-Additive nur eine leicht verringerte Ausgangsalkalität, aber eine deutlich geringere Restalkalität gegenüber dem reinen kristallinen schichtförmigen Silicat der Formel (I) aufweisen. Die Restalkalität kann dabei durch den Gehalt der Additive an Polyacrylsäure entsprechend eingesetzt werden. Das Bildner-Additive kann daher in den maschinellen Geschirrspülmitteln als Putzsubstanz eingesetzt werden.

Die Bildner-Additive können hohe Mengen an (co-)polymerer Polycarbonatsäure enthalten, wobei Mengen zwischen 2 und 40 Gew.-% bevorzugt und Mengen zwischen 5 und 30 Gew.-% besonders bevorzugt und Mengen zwischen 1 und 25 Gew.-% ganz besonders bevorzugt sind. Der Gehalt der Bildner-Additive an den kristallinen schichtförmigen Silicaten der Formel (I) beträgt vorzugsweise 50 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 90 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 65 bis 85 Gew.-%. Das Calciumbindevermögen der Additive liegt vorzugsweise oberhalb von 185 mg CaCO<sub>3</sub>/g. Der pH-Wert einer 1,1 Gew.-%igen wässrigen Lösung liegt bei 20 °C vorzugsweise oberhalb von 10, aber unterhalb von 12. Das Schutzwicht der erfindungsgemäß eingesetzten Additive variiert je nach der Art seiner Herstellung und liegt üblicherweise im Bereich von oberhalb 400 bis etwa 700 g/l. Während reines kristallines schichtförmiges Silicat der Formel (I) wie SKS6® üblicherweise sehr feinteilig anfällt und auch hohe Mengen an Staubanteilen aufweist, ist das erfindungsgemäß eingesetzte Bildner-Additiv ein grobkörnigeres Pulver bis Agglomerat/Granulat, welche feinteiliger ist, wenn es in der Wirbelschicht hergestellt wurde, und grobkörniger, wenn es beispielsweise in einer Hochgeschwindigkeitsmischer hergestellt wurde. Grobkörnigere Additive weisen beispielsweise eine mittlere Körnungsgröße (d50) zwischen etwa 280 und 330 µm auf, während feinteilige Additive eine mittlere Körnungsgröße (d50) zwischen etwa 280 und 330 µm aufweisen. Aber selbst bei den feinteiligen Additiven ist der Staubanteil wesentlich geringer als bei den handelsüblichen reinen kristallinen schichtförmigen Silicaten der Formel (I), insbesondere als bei SKS6®.

Der Gehalt der erfindungsgemäß Tabletten an diesen Bildner-Additiven ist in einem weiten Rahmen variiertbar und hängt von der gewünschten Funktion der Tabletten ab. Übliche Gehalte an diesen Bildner-Additiven liegen bei ungefähr 20-60 Gew.-%, wobei Gehalte von 25-55 Gew.-% und insbesondere bis 45 Gew.-% bevorzugt sind.

Als Sprengmittel, die im Sinne der Erfindung in den Tabletten oder den Tablettenphasen nicht enthalten sein sollen, werden Hilfsstoffe angeschen, welche den Lösungs- oder Zerfallsprozess in der wässrigen Anwendungssubstanz positiv beeinflussen, die jedoch ansonsten keine Wirkung im Sinne des tablettierten Mittels als Bildner aufweisen.

Unter Tablettensprengmitteln bzw. Zerfallsbeschleunigern werden gemäß Römpf (6. Auflage, Bd. 1, S. 4440) und Voigt "Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie" (6. Auflage, 1987, S. 182-184) Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder Magensaft und für die Freisetzung der Pharmaka in resorbierbarer Form sorgen. Diese Stoffe, die auch aufgrund ihrer Wirkung als "Spreng"-mittel bezeichnet werden, vergrößern bei Wasserzutritt ihr Volumen, wobei einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits auch die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen lässt.

Altbekannte Sprengmittel sind beispielsweise Carbonat/Citronensäure Systeme, wobei auch andere organische Säuren eingesetzt werden können. Diese Systeme besitzen jedoch neben der Sprengwirkung eine Bildnerwirkung und gehören daher ausdrücklich nicht zu den Sprengmitteln, die keine Wirkung im Sinne des tablettierten Mittels aufweisen, und können dementsprechend in den erfindungsgemäß Tabletten oder Tablettenphasen durchaus enthalten sein. Bevorzugte Ausführungsförderungen der Erfindung enthalten sogar große Mengen an organischen Carbonsäuren und Carbonaten.

Bei diesen bevorzugten Ausführungsförderungen handelt es sich dabei um Wasserenthärtertabletten, die weiter unten noch ausführlich beschrieben werden.

Quellende Sprengmittel, die erfindungsgemäß nicht enthalten sein sollen, sind beispielsweise synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginate oder Casein-Derivate.

Insbesondere sollen in den erfindungsgemäß Tabletten bzw. Tablettenphasen keine Sprengmittel auf Cellulosebasis enthalten sein. Reine Cellulose weist die formale Brutt Zusammensetzung (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub> auf und stellt formal betrachtet ein  $\beta$ -1,4-Polyacetal von Cellulose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben derzufolge durchschnittliche Molmasse von 51000 bis 5001000. Mit Sprengmittel auf Cellulosebasis sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeere Analogen Reaktionen aus Cellulose erhalten sind, gemeint. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulose in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen abgetauscht, aber ein Sauerstoffatom gebunden sind, erfasst wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen. Derartige Verbindungen weisen zwar durchaus Wirkungen im Sinne des tablettierten Mittels auf, insbesondere wenn es sich bei der Mittel um ein Waschwaschmittel handelt, sind in den erfindungsgemäßen Tabletten oder Tablettenphasen vorzugsweise jedoch dennoch nicht enthalten. Als weiteres Sprengmittel auf Cellulosebasis oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose genannt werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amorphen Bereiche (ca. 30 % der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche ca. 70 % aber unbeschädigt lassen. Ein nicht endende Desaggregation der durch die Hydrolyse entstehenden mikrokristallinen Cellulose

tmole, zu nennen.

Unter den unerwünschten Tablettierhilfsmitteln sind insbesondere Polyethenglycole mit Molmassen aus dem Bereich 1000 bis 10000 g/mol, Starke, Cellulose, Stärke- und Cellulosedervivate, aber auch Gelatine und Polyvinylpyrrolidon zu nennen. Einige Waschmittelinhaltstoffe, wie bestimmte flüssige bis pastose nichtionische Tenside, fungieren ebenfalls als Tablettierhilfsmittel. Diese kommen in erfundungsgemäßen Tabletten, wenn die beabsichtigte Wirkung der Tablette als Waschmittel es erfordert, enthalten sein, als Tablettierhilfsmittel sind sie dabei jedoch nicht erforderlich. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind daher auch frei von solchen nichtionischen Tensiden.

Tabletten oder Tablettensphasen mit diesen Inhaltsstoffen können bei moderaten Preßdrücken geprägt werden und zeigen dennoch eine hohe Kantenabriebfestigkeit. Dabei sind die Tabletten gut löslich, wobei der die Löslichkeit der von aus dem Stand der Technik bekannten Tabletten, die sowohl größere Mengen Tablettierhilfsmittel als auch die oben beschriebenen Sprengmittel, enthalten können, zumindest vergleichbar ist. Im Gegensatz zu diesen erlauben die erfundungsgemäßen Tabletten oder Tablettensphasen einen sehr hohen Wirkstoffgehalt, da hier über diese Sprengmittel nicht bzw. die beschriebenen Tablettierhilfsmittel nur in sehr geringen Mengen enthalten sind.

Neben den bereits beschriebenen Bestandteilen können die Tabletten weitere Inhaltsstoffe enthalten. Dies können vorzugsweise Substanzen sein, die (Co-)Buildereigenschaften aufweisen. So können in den Tabletten auch die bereits aufgeführten Builder, kristalline Natriumschichtsilicate und polymere Polycarbonäsuren, zusätzlich zu dem Additiv auch in getrennter Form enthalten sein. Insbesondere kann dies der Fall sein, wenn die Tabletten mehrere "Phasen" oder "Schichten" aufweisen, die in sich homogen zusammengesetzt sind. Bei solchen Mehrphasentabletten kann es bevorzugt sein, wenn sich die verschiedenen Phasen, die unterschiedliche Wirkstoffe enthalten können, unterschiedlich schnell auflösen. Dementsprechend kann es bevorzugt sein, nur in einer erfundungsgemäßen Phase das Additiv einzusetzen, während die andere Phase kein (oder ein anderes Sprengmittel enthält. Dabei kann es jedoch durchaus erwünscht sein, wenn die anderen Phasen) die gleichen Buildersubstanzen enthalten, jedoch in einer Form, die nicht die Sprezwirkung des Additivs aufweist.

Dabei können die erfundungsgemäßen Tabletten auch weitere Builder und Co-buildersubstanzen enthalten.

Bei weiteren Buildersubstanzen handelt es sich dabei in erster Linie um Aluminosilicate und Phosphate. Dabei handelt es sich bei dem Aluminosilicat vorzugsweise um feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith, insbesondere Zeolith A, X und/oder P. Als Zeolith P wird beispielsweise Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Croftfield) eingesetzt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith Y sowie Mischungen aus A, X, Y und/oder P. Eine derartige Mischung aus Zeolith A und Zeolith X befindet sich beispielsweise unter der Bezeichnung Vegebond AX® (Fa. Condea Augusta S.p.A.) im Handel. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als urgetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese gerinige Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecancolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung: Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundene Wasser.

Zu den möglichen Buildersubstanzen gehören auch amorphe Natriumsilicate mit einem Modul Na<sub>2</sub>O : SiO<sub>2</sub> von 1 : 2 bis 1 : 3, 3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwaseneigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilicaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompatkierung/ Verdichtung oder durch Über trocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silicate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allentals ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silicatpartikel bei Röntgenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungssmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silicate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlicher Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutscher Patentanmeldung DE-A-44 11 024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/komprimierte amorphe Silicate, compodierte amorphe Silicate und über trockene röntgenamorphe Silicate.

Selbstverständlich ist man in Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglichst unter eindeutiger Benennung nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden soll. Geeignete sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate. Ihr Gehalt muss in der gemeinen nicht mehr als 25 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das fertige Mittel. In einigen Fällen hat es sich gezeigt, daß insbesondere Tripolyphosphate schon in geringen Mengen bis max. 10 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel in Kombination mit anderen Buildersubstanzen zu einer synergistischen Verbesserung des Sekundärwaschvermögens führen. Bevorzugt kann es dabei auch sein, Phosphat in Form des in der älteren Deutschen Patentanmeldung DE-198 59 807,6 beschriebenen Phosphat-Compounds einzusetzen.

Branchbare organische Cremesubstanzen sind neben den erfundungsgemäß eingesetzten polymeren Polycarbonäsuren beispielsweise auch die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonäsuren, wobei unter Polycarbonäsuren soll-

DE 19942796 A 1

gungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Glucosäure und beihebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Weitere geeignete Buttersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polykarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 280 223 beschrieben, erhalten werden können. Beispielsweise Polyacetal, das auf Basis des

Enthält amine (111-3-0, 80-11-3) beschrieben erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetal, le werden als Formaldehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolefinsäuren wie Gluconäure und/oder Gluconolactonsäure erhalten.

beschrieben wird, bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsaure verarbeitet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate, wie sie beispielsweise in den US-amerikanischen Patentanträgen US 4 524 009, US 4 639 325, in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 150 930 und der japanischen Patentanmeldung JP 93/339896 beschrieben werden. Geeignete Finsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder siliciumhaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxykarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactontorm vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Sauregruppen enthalten. Derartige Cobuilder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 95/20029 beschrieben.

Eine weitere Stoffklasse mit Cobaltseigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxylalkan- bzw. Aminohydroxylalkanphosphonate. Unter den Hydroxylalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-

28 bei der Anwendung von Aminoalkanphosphonaten. Unter den hydrolysestabilen Aminoalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylen diamintetraethylenphosphonat (EDTMP), Diethylenetriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt seitl. Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalionen auszubilden, als Co-builder eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei den Tabletten um Wasserenthartertabletten. Solche Tabletten enthalten einen sehr hohen Anteil Buildersubstanzen. Dabei bestehen bevorzugte Wasserenthartertabletten zu 60 bis 100 Gew.-%, in besonders vorteilhaften Ausführungsformen sogar zu über 80 Gew.-%, aus Builders und Cobuildersubstanzen. Obwohl in diesen Buildersubtabletten auch Aktivstoffgehalte von über 90 Gew.-%, insbesondere über 95 Gew.-% bevorzugt sind, können diese nur schwer erreicht werden, da durch die einzelnen Inhaltsstoffe auch Wasser mit in die Tabletten eingebracht wird.

Insbesondere bevorzugt sind dabei solche Wasserenthartertabletten, die ein bereits weiter oben beschriebenes Carboxylat/Polykarbonsäure-System enthalten. Derartige Wasserenthärter-Systeme reagieren bei Wasserkontakt spritzend mit-

43) einander, fragen so zum Zerfall der Tabletten bei. Entzählen das Wasser und lösen sich zuletzt Rückstandsfrei auf. Dabei kann als Carbonat jedes Alkaliecarbonat-, -bicarbonat oder -sesquicarbonat, allein, oder in Mischungen mit anderen, eingesetzt werden. Insbesondere bevorzugt ist jedoch die Verwendung von Bi- und Sesquicarbonaten. Unter Polykarbonsäuren werden in diesem Zusammenhang solche Carbonsäuren verstanden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronsäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Aplsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumaräure, Zuckersäuren, Amino-carbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NEA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugt sind hierbei Citronsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen. Diese Säuren können auch ganz oder teilweise in Form ihrer Salze eingesetzt werden. Bevorzugte Wasserentzählertabletten enthalten daher 10 bis 40 Gew-%, insbesondere 15 bis 30 Gew-%, derartiger Polykarbonsäuren, wobei Polykarbonsäuren mit 1 bis

Die steigende Verdunstungssumme vergrößert die Schadstoffe mit alkalischem Charakter, ebenso Phosphate oder Sulfatmineralen.

Derartige Tablettier kleinen vorzugsweise grenzflächenaktive Substanzen enthalten. Diese grenzflächenaktive Substanzen stammen aus der Gruppe der anfestscher, mehrfestscher, zwitterionischen oder kationären Tenside, wobei die Tenside die größte Gruppe darstellen.

Ammonische Tenside auf ökonomischen Gründen und aufgrund ihrer Leistungsspektrumseigenschaften bevorzugt werden. Ammonische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Salze eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise  $C_{12-18}$ -Alkylbenzolsulfonate, Oleumsulfonate,  $\alpha$ - $\omega$ -Cetische Alkene und Hydroxyalkylsulfonate sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus  $C_{12-16}$ -Monoisobutyl- $\alpha$ -end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus  $C_{12-18}$ -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von  $\alpha$ -Sulfostearinsäuren (estersulfonate), z. B. die  $\alpha$ -sulfonierten Methylester der hydro-

# DE 199 42 796 A 1

Als Alkemylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der  $C_{12}\text{-}C_{18}$ -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokostfettalkohol, Talgalkohol, Laurin-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der  $C_{12}\text{-}C_{18}$ -Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Werden am bevorzugt sind Alkemylsulfate der genannten Kettenlängen, welche einen symmetrischen, auf petrochemischer Basis hergestellten gerakettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die aliphatischen Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschchemischen Interesse sind die  $C_{12}\text{-}C_{18}$ -Alkylsulfate und  $C_{12}\text{-}C_{18}$ -Alkylsulfate sowie  $C_{12}\text{-}C_{18}$ -Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß der US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,175,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN erhalten werden können, sind geeignete Anionenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten gerakettigen oder verzweigten  $C_{12}\text{-}C_{18}$ -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte  $C_{12}\text{-}C_{18}$ -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder  $C_{12}\text{-}C_{18}$ -alkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet.

Weitere geeignete Anionenside sind auch die Salze der Alkylsulfobensteinsäure, die auch als Sultosuccinate oder als Sultobensteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sultobensteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bewor zugte Sultosuccinate enthalten  $C_{12}\text{-}C_{18}$ -Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sultosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sultosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit einer eingeengten Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alkemylbensteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkemylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettacresseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Brucinsäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern- oder Talgtriglycerinen, abgeleitete Seifenglyceride.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als losliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorzugsweise liegen. Die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Bei der Auswahl der anionischen Tenside stehen der Formulierungsfreiheit keine einzuhaltenden Rahmenbedingungen im Weg. In Waschmitteltabellen bevorzugt einzusetzende anionische Tenside sind dabei die Alkylbenzolsulfonate und Fettalkoholsulfate, wobei bevorzugte Waschmitteltensorkörper 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% Fettalkoholsulfate, jeweils bezogen auf das Gewicht der Waschmitteltensorkörper, enthalten.

Als nicht ionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhalterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und 1,2-methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, sowie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z. B. aus Kokos-, Palm-, Talg- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise  $C_{12}\text{-}C_{18}$ -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO,  $C_{12}\text{-}C_{18}$ -Alkene mit 7 EO,  $C_{12}\text{-}C_{18}$ -Alkylene mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO,  $C_{12}\text{-}C_{18}$ -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus  $C_{12}\text{-}C_{18}$ -Alkohol mit 3 EO und  $C_{12}\text{-}C_{18}$ -Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Tadigfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP551217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13538 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhaft eingesetzt werden kann, sind die Alkylsuglycoside (APG). Einsetzbare Alkylpolyglycoside genügen der allgemeinen Formel  $R_1O(G)_n$ , in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Glycosidierunggrad z liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 1,0 und 1,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4.

Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglycoside, also alkylpolyglycoside, in denen der Polyglycosidrest ein Glucosrest und der Alkylrest ein  $\alpha$ -Alkylrest ist.

Die Tabellen können bevorzugt Alkylpolyglycoside enthalten, wobei Gehalte an APG über 0,2 Gew.-% liegen auf den genannten Formikörpern bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Waschmitteltabellen enthalten APG in Mengen von 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%.

R<sup>1</sup>

|

R-CO-N-[Z]

(I)

in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis

10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyttsaureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Aminen, einem Alkyllamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können

Zur Gruppe der Polyhydroxyttsaureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),

15

R<sup>1</sup>-O-R<sup>2</sup>

|

R-CO-N-[Z]

(II)

in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R<sup>2</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen

25 steht, wobei C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

35 Üblicherweise liegt der Tensidgehalt von Waschmitteltabletten zwischen 10 und 40 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 12,5 und 30 Gew.-% und insbesondere zwischen 15 und 25 Gew.-%, Bleichmitteltabletten und Wasserenthärtertabletten sind üblicherweise frei von Tensiden.

Neben den genannten Builder-Bestandteilen und Tensiden können die erfindungsgemäßen Tabletten zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmitel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren und Farübertragungsinhibitoren enthalten. Diese Stoffe werden nachfolgend beschrieben.

40 Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat, das Natriumperboratmonohydrat und das Natriumpercarbonat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthalimino-persäure oder Diperdodecandisäure. Auch beim Einsatz der Bleichmittel ist es möglich, auf den Einsatz von Tensiden und/oder Gerüststoffen zu verzichten, so daß reine Bleichmitteltabletten herstellbar sind. Sollen solche Bleichmitteltabletten zur Textilwäsche eingesetzt werden, ist eine Kombination von Natriumpercarbonat mit Natriumsesquicarbonat bevorzugt, unabhängig davon, welche weiteren Inhaltsstoffe in den Formkörpern enthalten sind. Prinzipiell können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxyde, wie z. B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxyxsäuren und die Arylperoxyxsäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoësäure und ihre mit-gsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoësäuren, aber auch Per-xy- $\alpha$ -Naphthoësäure und Magnesium monoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituierten aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxybutansäure, Peroxystearinsäure,  $\omega$ -Phthalimido-peroxyhexansäure [Phthalimino-peroxyhexansäure (PAP)],  $\omega$ -Carboxybenzylidoperoxycapronsäure, N-nonenylmmonoperbenzoësäure und N-nonenylmmonoperstearinsäure, und (c) aliphatische und aromatische Peroxykarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxykarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelainsäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalinsäure, 2-Decylperoxybutan-14-disäure, N,N'-terephthoyl-di(6-aminopercarbonsäure)kotester, eingesetzt werden.

45 Um beim Waschen oder Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die erfindungsgemäßen Tabletten eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonäsuren mit vorzugsweise 1 bis 12 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoësäure ergeben, eingesetzt werden.

50 46 Um beim Waschen oder Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die erfindungsgemäßen Tabletten eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonäsuren mit vorzugsweise 1 bis 12 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoësäure ergeben, eingesetzt werden.

DE 199 42 796 A 1

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an derer Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Tabletten eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ru^{2+}$  oder  $Mo^{2+}$ -komplexe oder  $\text{-carbonyl-}$ -Komplexe. Auch  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ru^{2+}$ ,  $Mo^{2+}$ ,  $Ti^{2+}$ ,  $V^{2+}$  und  $Cu^{2+}$ -Komplexe mit  $N$  haltigen  $\text{I}_{\text{sp}}$ -Liganden sowie  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{3+}$  und  $Ru^{3+}$ -Aminokomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Als Enzyme kommen in solehe aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulosen bzw. deren Ceterasche in Frage. Besonders gut geeignet sind als Bakterienstammlinen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus licheniformis* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidaser oder Oxicasen haben sich in einigen Fällen als geeigneter erwiesen. Die Enzyme kommen am Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllesubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulat in den erblindungsguten Formikörpern kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen. Zu den am häufigsten verwendeten Enzymen gehören Lipasen, Amylasen, Cellulosen und Proteasen. Bevorzugte Proteasen sind z. B. BLAP® 140 der Fa. Bioczym, Optimase® N-440 und Opticlean® M-250 der Fa. Solvay Enzymes, Maxacal® CX und Maxapert® der Esperase® der Fa. Gist Brocades oder auch Savinase® der Fa. Novo. Besonders geeignete Cellulosen und Lipasen sind Celluzym® 0,7 T und Lipolase® 30 T der Fa. Novo Nordisk. Besondere Verwendung als Amylasen finden Duramyl® und Fertamyl® 60 T und Fertamyl® 90 T der Fa. Novo, Amylase-EP® der Fa. Solvay Enzymes oder Maxamyl® P5000 der Fa. Gist Brocades. Acht andere Enzyme können verwendet werden.

Die Tabletten können als optische Aufheller Derivate der Diaminotolbendisulfolnsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z. B. Salze der 4,4'-Bis(2-aminino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl)-4'-aminostyiben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethylaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Aminogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyrole anwesen sein, z. B. die Alkal Salze des 4,4'-bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Farb- und Duftstoffe werden den erfundungsgemäßen Formkörpern zugesetzt, um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Weichleistung ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöl bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z. B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z. B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrate, p-tert-Butylecyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzyl-carbonylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, benzylformiat, Ethylmethylphenyl-glycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styralylpropionat und benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z. B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyoxy-acetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Linalol und Boergonal, zu den Ketonen z. B. die Jonone,  $\alpha$ -Isomethylionon und Methyl- $\alpha$ -cetylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Lamonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlicher Quellen zugänglich sind, z. B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblätteröl, Weichholzbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Üblicherweise liegt der Gehalt der erfahrungsgemüßen Tabletten an Farbstoffen unter 0,01 Gew.-%, während Duftstoffe bis zu 2 Gew.-% der gesamten Formulierung ausmachen können.

Die Dattrolle können direkt in die erzielungsgeräten Mittel eingearbeitet werden; es kann aber auch vorteilhaft sein, die Dattrolle auf Träger aufzubringen, die die Haltung des Partums an der Wasene verstärken und durch eine langsame Diffusionszeit für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin Partum Komplexe zusätzliche weiteren Dattrolle tragen, was ihnen einen zusätzlichen Vorteil verschafft.

Um den ästhetischen Eindruck der erfundungsgemäßen Mittel zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Lachmann keinerlei Schwierigkeiten bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie eine ausgeprägte Substanzität gegenüber Textillasern, in diese nicht anzutreiben.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Tablettten, die baulksubstanzen und ggf. weitere Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln enthalten, oder Phasen derartiger Tablettentabak, durch gekennzeichnet, daß ein pulverförmiges bis granuläres Additiv, welches als wesentliche Bestandteile ein kristallines, sehr dichtes Silicat der allgemeinen Formel (1)

# DE 199 42 796 A1

Bei dem Builder-Additiv handelt es sich dabei um das bereits weiter oben beschriebene Additiv. Da bei den hier beschriebenen Herstellverfahren genau solche Tablette bzw. Phasen von Tableten erhalten werden sollen, wie sie ebenfalls bereits weiter oben beschrieben wurden, versteht es sich von selbst, daß auch die bereits bei den Tabellen beschriebenen bevorzugten Ausführungstypen, entsprechend auch bevorzugt in dem Verfahren hergestellt werden.

Wie ebenfalls bereits weiter oben erwähnt, enthalten die erfundungsgemäßen Tableten die erfundungsgemäßen Builder-Additive je nach Verwendungszweck in variierenden Mengen. Vollig analog sind auch erfundungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen das Builder-Additiv in Mengen von 20 bis 60 Gew.-% vorzugsweise in Mengen von 25 bis 55 Gew.-% und insbesondere in Mengen bis 45 Gew.-% eingesetzt wird.

Bereits die Vorgenannte, die das beschriebene Builder-Additiv enthalten, weisen Vorteile auf. Diese Vorgenannte weisen eine sehr gute Rieselfähigkeit auf, die eine gleichmäßige Befüllung des Füllschlufs erlaubt, und darum eine gleichmäßige Qualität der Herstelltabletten sicherstellen hilft. Weiter verhindert das Vorgenannte kaum und fackt, dem entsprechend auch nicht an den Wandungen der Tablettensprese an. Darüber hinaus erlaubt das erfundungsgemäße Builder-Additiv ein Verpressen des Vorgenannten bei moderater Druck. Dies führt zu einer Schonung der Tablettierwerkzeuge und erhöht deren Lebensdauer.

Je nach Anwendungszweck wird das Builder-Additiv mit weiteren Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln abgemischt und zum Formkörper verpreßt. Hierbei sind erfundungsgemäße Verfahren bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß das Builder-Additiv mit mindestens einem Sauerstoffbleichmittel ausgewählt aus der Gruppe der Alkaliperborate, Alkalipercarbonate, der organischen Persäuren und Wasserstoffperoxid vermischt wird. Die betreffenden Bleichmittel wurden weiter oben beschrieben.

Vorzugsweise wird die Bleichleistung von bleichmittelhaltigen Formkörpern wie Wasserenthärtertableten, Waschmitteltabellen oder Bleichmitteltabellen durch den Einsatz von Bleichaktivatoren gesteigert. So sind erfundungsgemäße Verfahren bevorzugt, in denen das Builder-Additiv mit mindestens einem Bleichaktivator, bevorzugt aus der Gruppe der mehrfach acylierten Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylalkyldiamin (TAED), der N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), der acylierten Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isomonanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBSS), n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA) und/oder der bleichverstärkenden Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, bevorzugt aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobalsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalttriamin-Komplexe, der Cobalt(acetal)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder des Mangans und/oder des Mangansulfats vermischt wird.

Wie bereits weiter oben erwähnt, können die erfundungsgemäßen Tableten oder Phasen von Tableten weitere Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten, so daß bevorzugte Verfahrensvarianten analog auszuführen sind. Dabei ist es insbesondere bevorzugt, daß das Vorgenannte zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Enzyme, pH-Stiellmittel, Düttstoffe, Parlunsträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminduktoren, Silikonde, Antireduktionsmittel, optischen Aufheller, Vergrautungsinhibitoren und Farbübertragungsinhibitoren enthält.

Vor der Verpressung des teilchenförmigen Vorgenannten zu Formkörpern kann das Vorgenannte mit feinteiligen Oberflächenbehandlungsmitteln "abgepudert" werden. Dies kann für die Beschaffenheit und physikalischen Eigenschaften sowohl des Vorgenannten (Lagerung, Verpressung) als auch der fertigen Tableten von Vorteil sein. Feinteilige Abpuderungsmittel sind im Stand der Technik als bekannt, wobei zumeist Zeolithe, Silicate oder andere anorganische Salze eingesetzt werden. Bevorzugt wird das Vorgenannte jedoch mit feinteiligem Zeolith "angepudert", wobei Zeolithe vom Faujasit-Typ bevorzugt sind. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kennzeichnet der Begriff "Zeolith vom Faujasit-Typ" alle drei Zeolithe, die die Faujasit-Untergruppe der Zeolith-Strukturgruppe 4 bilden (Vergleiche Donald W. Breck: "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1974, Seite 92). Neben dem Zeolith X sind also auch Zeolith Y und Faujasit sowie Mischungen dieser Verbindungen einsetzbar, wobei der reine Zeolith X bevorzugt ist. Auch Mischungen oder Cokristallitate von Zeolithen des Faujasit-Typs mit anderen Zeolithen, die nicht zwingend der Zeolith-Strukturgruppe 4 angehören müssen, sind als Abpuderungsmittel einsetzbar, wobei es von Vorteil ist, wenn mindestens 50 Gew.-% des Abpuderungsmittels aus einem Zeolithen vom Faujasit-Typ bestehen.

Die Herstellung der erfundungsgemäßen Formkörper erfolgt zunächst durch das trockene Vermischen der Bestandteile, die ganz oder teilweise vorgegranuliert sein können, und anschließendes Entformen, insbesondere Verpressen zu Tabletten, wobei auf herkömmliche Verfahren zurückgegriffen werden kann. Zur Herstellung der erfundungsgemäßen Formkörper wird das Vorgenannte in einer sogenannten Matrize zwischen zwei Stempeln zu einer festen Kapselplatte verdichtet. Dieser Vorgang, der im folgenden kurz als Tablettierung bezeichnet wird, gliedert sich in vier Abschritte: Das Styling, Verformung (elastische Verformung), plastische Verformung und Ausstoßen.

Zunächst wird das Vorgenannte in die Matrize eingebracht, wobei die Füllmenge und damit das Gewicht und die Form des entstehenden Formkörpers durch die Stellung des unteren Stempels und die Form des Fertwerkzeugs bestimmt werden. Die gleichbleibende Dostierung auch bei hohen Formkörperrdurchsätzen wird vorzugsweise über eine vollplastische Dostierung des Vorgenannten erreicht. Im weiteren Verlauf der Tablettierung beruht der Oberstempel, das Vorgenannte senkt sich weiter in Richtung des Unterstempels ab. Bei dieser Verdichtung werden die Partikel des Vorgenannten näher aneinander gedrückt, wobei das Hohrraumvolumen innerhalb der Füllung zwischen den Stempeln kontinuierlich abnimmt. Ab einer bestimmten Position des Oberstempels (und damit ab einem bestimmten Druck auf das Vorgenannte) beginnt die plastische Verformung, bei der die Partikel zusammenheften und es zur Ausbildung des Formkörpers kommt. Durch die physikalischen Eigenschaften des Vorgenannten wird eine plasti-<sup>1</sup>se Visko-<sup>2</sup>seigenschaften erzeugt, die auf das

DE 199 42 796 A 1

Die Tablettierung erfolgt in handelsüblichen Tablettenspressen, die prinzipiell mit **Unter- oder Zweiaktstempeln** ausgerüstet sein können. Im letzteren Fall wird nicht nur der Oberstempel zum Druckaufbau verwendet, auch der Unterstempel bewegt sich während des Preßvorgangs auf einen Obersten pel zu, während der Obe stempel nach unten drückt. Für kleine Produktionsmengen werden vorzugsweise Exzentertablettenspressen verwendet, bei denen der oder „te Stempel an einer Exzenter scheibe befestigt“ sind, die ihrerseits an einer Achse mit einer bestimmten Umlaufgeschwindigkeit montiert ist. Die Bewegung dieser Preßstempel ist mit der Arbeitsweise eines üblichen Vieraktmotors vergleichbar. Die Verpressung kann mit je einem Ober- und Unterstempel erfolgen, es können aber auch mehrere Stempel an einer Exzenter scheibe befestigt sein, wobei die Anzahl der Matrizenbohrungen entsprechend erweitert ist. Die Durchsätze von Exzenterspressen variieren je nach Typ von einigen hundert bis maximal 3000 Tablett en pro Stunde.

Für größere Durchsätze wählt man Rundlauftablettenpressen, bei denen auf einem sogenannten Matrizenstisch eine größere Anzahl von Matrizen kreisförmig angeordnet ist. Die Zahl der Matrizen variiert je nach Modell zwischen 5 und 55, wobei auch größere Matrizen im Hande erwähntlich sind. Jeder Matrize auf dem Matrizenstisch ist ein Ober- und Unterstempel zugeordnet, wobei wiederum der Preßdruck aktiv nur durch den Ober- bzw. Unterstempel, aber auch durch beide Stempel aufgebaut werden kann. Der Matrizenstisch und die Stempel bewegen sich um eine gemeinsame senkrecht stehende Achse, wobei die Stempel mit Hilfe schienenartiger Kurvenbahnen während des Umlaufs in die Positionen für Befüllung, Verdichtung, plastische Verformung und Ausschlöß gebracht werden. An den Stellen, an denen eine besonders gravierende Anhebung bzw. Absenkung der Stempel erforderlich ist (Befüllen, Verdichten, Ausschlöß), werden diese Kurvenbahnen durch zusätzliche Niederdruckstücke, Niederzugsschienen und Aushebebahnen unterstützt. Die Befüllung der Matrize erfolgt über eine starr angeordnete Zufuhrseinrichtung, den sogenannten Fallschuh, der mit einem Vorratsbehälter für das Vorgemisch verbunden ist. Der Preßdruck auf das Vorgemisch ist über die Preßwege für Ober- und Unterstempel individuell einstellbar, wobei der Druckaufbau durch das Vorbeirollen der Stempelschaltkopie an verstellbaren Druckrollen geregelt wird.

Rundlautpressen können zur Erhöhung des Durchsatzes auch mit zwei Fußschuhen versehen werden, wobei zur Herstellung einer Tablette nur noch ein Halbkreis durchlaufen werden muß. Zur Herstellung zweier und mehrere nebeneinander liegender Formkörper werden mehrere Fußschuhe hintereinander angeordnet, ohne daß die leicht angepreßte erste Schicht vor der weiteren Befüllung ausgestoßen wird. Durch geeignete Prozeßführung sind auf diese Weise auch Marmel- und Punktatabletten herstellbar, die einen zwiebelschalenartigen Aufbau haben, wobei im Falle der Punktatabletten die Oberseite des Kerns bzw. der Kernschichten nicht überdeckt wird und somit sichtbar bleibt. Auch Rundlauttablettenpressen sind mit Einfach- oder Mehrfachwerkzeugen ausstisbar, so daß beispielsweise ein äußerer Kreis mit 50 und ein innerer Kreis mit 35 Bohrungen gleichzeitig zum Verpressen benutzt werden. Die Durchsätze moderner Rundlauttablettenpressen betragen über eine Million Formkörper pro Stunde.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Tablettiermaschinen sind beispielsweise erhältlich bei den Firmen Apparatebau Holzwarth GbR, Asperg, Wilhelm Fette GmbH, Schwarzenbek, Holter GmbH, Weil, KUHLAN, Köln, KÖMAGÉ, Kell am See, KORSCH Pressen GmbH, Berlin, Mapag Maschinenbau AG, Bern (CH) sowie Courtoy N. V., Halle (BE/LU). Besonders geeignet ist beispielsweise die Hydraulische Doppeldruckpresse HPP 630 der Firma LAHIS, D.

Die Formkörper können dabei in vorbestimmter Raumform und vorbestimmter Größe hergestellt werden. Als Raumform kommen praktisch alle sinnvoll handhabbaren Ausgestaltungen in Betracht, beispielsweise also die Ausbildung als Tafel, die Stab- bzw. Barrenform, Würfel, Quader und entsprechende Raumelemente mit ebenen Seitenflächen sowie insbesondere zylindrische Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalen Querschnitt. Diese letzte Ausgestaltung erfaßt dabei die Darstellungsform von der Tablette bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1.

Die portionierten Preßlinge können dabei jeweils als voneinander getrennte Füzelemente ausgebildet sein, die der vorbestimmten Dosiermenge der Wasch- und/oder Reinigungsmittel entspricht. Ebenso ist es aber möglich, Preßlinge auszubilden, die eine Mehrzahl solcher Masseneinheiten in einem Preßling verbinden, wobei insbesondere durch vorgegebene Sollbruchstellen die leichte Abtrennbarkeit portionierter kleinerer Einheiten vorgesehen ist. Für den Einsatz von Textilwaschmitteln in Maschinen des in Europa üblichen Typs mit horizontal angeordneter Mechanik kann die Ausbildung der portionierten Preßlinge als Tablettten, in Zylinder- oder Quaderform zweckmäßig sein, wobei ein Durchmesser/Höhe-Verhältnis im Bereich von etwa 0,5 : 2 bis 2 : 0,5 bevorzugt ist. Handelsübliche Hydraulikpressen, hydropressen oder Rundautopressen sind geeignete Vorrichtungen insbesondere zur Herstellung derartiger Preßlinge.

Die Raumform einer anderen Ausführungform der Formkörper ist in ihren Dimensionen der Einsatzraum immer von handelsüblichen Haushaltswaschmaschinen angepasst, sodass die Formkörper ohne Druckmittel direkt in die Waschspülkammer eingesetzt werden können, wo sie sich während des Waschvorgangs auflösen. Selbstverständlich ist, aber auch, ein Einsatz der Wasserenthärter- oder Waschmitteltabellen über eine Dose hinweg problematisch und erfordert der vorliegenden Herstellung bevorzugt.

Ein weiterer bevorzugter Formkörper, der hergestellt werden kann, hat eine platten, oder "flächige" Struktur und besteht aus wechselnden langen und dünneren kurzen Segmenten, so daß einzelne Segmente von diesem "Riegel" ab, den Bruchstellen, die die kurzen dicken Segmente darstellen, abgebrochen und in die Maschine eingegeben werden können. Dieses Prinzip des "riegelformigen" Formkörperwaschmittels kann auch in anderen geometrischen Formen, beispielsweise senkrecht stehenden Dreiecken, die lediglich an einer ihrer Seiten längsseits miteinander verbunden sind, verwirklicht werden.

# DE 199 42 796 A 1

schneller lösliche Schicht zu integrieren und die andere Komponente in eine langsamer lösliche Schicht einzuarbeiten, so daß die erste Komponente bereits abreagiert hat, wenn die zwei in Lösung geht. Der Schichtaufbau der Formkörper kann dabei sowohl stapelartig erfolgen, wobei ein Lösungsvorgang der inneren Schicht(en) an den Kanten des Formkörpers bereits dann erfolgt, wenn die äußeren Schichten noch nicht vollständig gelöst sind, es kann aber auch eine vollständige Umhüllung der inneren Schichten durch die jeweils weiter außen liegenden Schichten erreicht werden, was zu einer Verhinderung der frühzeitigen Lösung von Bestandteilen der inneren Schichten führt.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsförm der Erfindung besteht ein Formkörper aus mindestens drei Schichten, also zwei äußeren und mindestens einer inneren Schicht, wobei mindestens in einer der inneren Schichten ein Peroxy-Bleichmittel enthalten ist, während bei Stapelformigen Formkörpern die beiden Deckschichten und beim huliformigen Formkörper die äußeren Schichten jedoch frei von Peroxy-Bleichmittel sind. Weiterhin ist es auch möglich, Peroxy-Bleichmittel und gegebenenfalls vorhandene Bleichaktivatoren und/oder Enzyme räumlich in einem Formkörper voneinander zu trennen. Derartige mehrschichtige Formkörper weisen den Vorteil auf, daß sie nicht nur über eine Einspülkammer oder über eine Doservorrichtung, welche in die Waschflotte gegeben wird, eingesetzt werden können; vielmehr ist es in solchen Fällen auch möglich, den Formkörper im direkten Kontakt zu den Textilien in die Maschine zu geben, ohne daß Verfleckungen durch Bleichmittel und dergleichen zu befürchten wären.

Ahnliche Effekte lassen sich auch durch Beschichtung ("coating") einzelner Bestandteile der zu verpressenden Zusammensetzung oder des gesamten Formkörpers erreichen. Hierzu können die zu beschichtenden Körper beispielsweise mit wässrigen Lösungen oder Emulsionen beduft werden, oder aber über das Verfahren der Schmelzbeschichtung einen Überzug erhalten.

Nach dem Verpressen weisen die Tabletten eine hohe Stabilität auf. Die Bruchfestigkeit zylinderförmiger Formkörper kann über die Mefgröße der diametralen Bruchbeanspruchung erfaßt werden. Diese ist bestimbar nach

$$\sigma = \frac{2P}{\pi D t}$$

28

Hierin steht  $\sigma$  für die diametrale Bruchbeanspruchung (diametral fracture stress, DFS) in Pa, P ist die Kraft in N, die zu dem auf den Formkörper ausgeübten Druck führt, der den Bruch des Formkörpers verursacht, D ist der Formkörperdurchmesser in Meter und t ist die Höhe der Formkörper.

30

## Beispiele

Aus den in Tabelle 1 angegebenen Inhaltsstoffen wurden auf einer Rundläuferpresse (Fa. Fette) Wasserentharter-Tabletten hergestellt. Dazu wurden die einzelnen Komponenten vermischt und mit einem Preßdruck gemäß Tabelle 2 verpreßt. Alle Tabletten besaßen ein Gewicht von 18 g, der Preßdruck wurde so gewählt, daß alle Tabletten die gleiche Höhe aufwiesen. In den erfindungsgemäßen Beispielen E1 bis E3 wurde dabei ein Schichtsilicat-Polymer-Compound eingesetzt. Dieses Compound entstand bei einer Umsetzung von SKS-6® (Fa. Clariant) mit einem Terpolymer gemäß der Offenbarung der Patentanmeldung EP-A-849 355. Dabei wurde das verwendete Terpolymer gemäß der Offenbarung der WO 94/15978 aus 80 Gew.-% Acrylsäure und Maleinsäure im Gewichtsverhältnis 7 : 3 sowie 20 Gew.-% Vinylacetat hergestellt und anschließend im sauren Milieu verseift (Handelsprodukt der Fa. Stockhausen). Das resultierende builder-Additiv enthielt 71 Gew.-% SKS-6, 20 Gew.-% des Terpolymeren sowie 9 Gew.-% Wasser. In dem Beispiel E2 wurde ebenso wie in den Vergleichsbeispielen auch Copolymer, wobei es sich um ein Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer handelt, eingesetzt (Sokalan CP5®; Handelsname der Fa. BASF). Die Vergleichsbeispiele V1 und V3 enthielten Schichtsilicat in Form von SKS 6 Pulver. Weiter enthielten die Vergleichsbeispiele mikrokristalline Cellulose als Sprengmittel sowie ein Polyethylenglykol mit einer Molmasse von 4000 g/mol als Tablettierhilfsmittel. Da in den erfindungsgemäßen Beispielen eingesetzte Paraffinöl dient genau wie das in den Vergleichsbeispielen eingesetzte Polyethylenglykol mit einer Molmasse von 400 g/mol als Staubbindemittel. Differenzen zu 100 Gew.-% in Tabelle 1 resultieren von zusätzlich enthaltenem Wasser und Salzen.

In den erfindungsgemäßen Beispielen konnten Tabletten größerer Härte und Kantenbruchstabilität als in den Vergleichsbeispielen bei geringeren Preßdrücken erhalten werden. Dabei wiesen die erfindungsgemäßen Tabletten vergleichbare Auflöszeiten wie die Vergleichsversuche auf. Auch wurden bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Tablettten weniger Anbucklungen an den Fußschalen und in der Matrize beobachtet (siehe Tabelle 2).

55

60

## DE 199 42 796 A 1

Tabelle 1

Zusammensetzung der Tabletten [Gew.-%]

	<b>E1</b>	<b>E2</b>	<b>E3</b>	<b>V1</b>	<b>V2</b>	<b>V3</b>
Citronensäure	21	26	28	21	16	14
Bicarbonat	30	34	42	30	25	20
Citrat	-	-	-	-	-	35
Natriumperborat-monohydrat	4	-	-	-	-	-
Paraffinöl	1	1	1	-	-	-
PEG 400	-	-	-	1	1	1
PEG 4000	-	-	-	3	5	4
Mikrokristalline Cellulose	-	-	-	6	7	7
Zeolith	-	-	-	-	30	-
Copolymer	-	5	-	9	8	14
Schichtsilicat (Pulver)	-	-	-	30	-	5
Schichtsilicat-Polymer-Compound	<b>44</b>	<b>34</b>	<b>29</b>	-	-	-

Die Harte der Tabletten wurde durch Verformung der Tablette bis zum Bruch gemessen, wobei die Kraft auf die Seitenflächen der Tablette einwirkte und die maximale Kraft, der die Tablette standhielt, ermittelt wurde. Die Messung erfolgte auf einem Harteprüfgerät CT5 (Fa. Holland) mit Stempeldurchmessern von 8 mm.

Der Kantenbruchtest erfolgte in einem rechteckigen Plastikbehälter mit Kantenlängen von 18 auf 14 auf 22 cm. Es wurden 5 Tabletten in diesen Behälter eingewogen und 1 Minute lang mit 40 U/min rotieren gelassen. Danach wurden die Tabletten erneut gewogen und als Ergebnis das Gewicht der Tabletten nach dem Versuch in Prozent des Gewichts der Tabletten vor dem Versuch angegeben (Tabelle 2).

Der Auflösetest im Becherglas wurde bei 20°C durchgeführt. Dazu wurde eine Tablette mit der Dimension 14,8 × 34,4 mm auf einem Sieb mit einer Maschenweite von 0,6 × 0,6 cm vorgelegt und dieses Sieb in ein mit Wasser gefülltes 1000-ml-Becherglas gehängt. Unter Rühren wurde die Zeit gemessen, bis zu der die Tablette durch das Sieb gefallen ist.

Zum Auflösetest in der Waschmaschine wurden drei Tabletten in eine mit Wasche gefüllte Waschmaschinentrommel gelegt. Anschließend wurde die Maschine im 30°C-Waschprogramm ohne Vorwäsche gestartet. Gestoppt wird die Zeit, sobald das Umlösen der Trommel begann. Der Waschvorgang wurde dann nach 1 bzw. 2 bzw. 3 bzw. 4 bzw. 5 min abgebrochen und das Wasser abgepumpt. Als Auflösezeit wurde dann die Zeit ermittelt, nach der keine Rückstände von den Tabletten mehr gefunden werden konnten. Bei den in Tabelle 2 angegebenen Werten handelt es sich jeweils um Mittelwerte aus Doppelbestimmungen.

Die Anbackungen an der Tablettenpresse wurden visuell beurteilt. Der Beurteilung lag dabei folgender Schlüssel zugrunde: sehr gut (++) keine nennenswerten Anbackungen; gut (+): sichtbare Anbackungen, beeinträchtigen jedoch die Tablettierung nicht, befriedigend (+): sichtbare Anbackungen, in geringem Umfang Beeinträchtigung der Tablettierung; schlecht (-): massive Beeinträchtigung der Tablettierung.

Die experimentellen Daten der einzelnen Tablettentypen zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2

## Eigenschaften der Tablettten

	<b>E1</b>	<b>E2</b>	<b>E3</b>	<b>V1</b>	<b>V2</b>	<b>V3</b>
<b>Preßdruck [kN]</b>	32	46	56	70	68	74
<b>Tablettenhärte [kg]</b>	12	11	12	9	8	6
<b>Kantenbruchtest [%]</b>	94	92	91	84	86	82
<b>Auflösezeit [min]</b>						
- im Becherglas	1,3	1,0	0,8	0,8	2,5	0,7
- in der Waschmaschine	1,5	1,5	1,5	1,5	3,5	1,5
<b>Schüttgewicht [g/l]</b>	810	810	810	770	680	740
<b>Anbackungen</b>	++	++	++	+	-	+

## Patentsprüche

1. Tablette, die Buildersubstanzen und gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln enthält, oder Phase einer derartigen Tablette, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie ein pulverförmiges bis granuläres Additiv enthält, welches als wesentliche Bestandteile ein kristallines schichtförmiges Silicat der allgemeinen Formel (I)

$$\text{NaMSi}_x\text{O}_{y+z} \cdot y\text{H}_2\text{O} \quad (\text{I})$$

worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 2,2 ist und y für eine Zahl von 0 bis 33 steht, und (co-)polymere Polycarbonäure enthält, wobei die Tablette jedoch kein zusätzliches Sprengmittel, das keine Builderwirkung aufweist, und maximal 2 Gew.-% zusätzliches Tablettierhilfsmittel enthält.

2. Tablette oder Phase einer Tablette nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie das kristalline schichtförmige Silicat der Formel (I) in Mengen von 2 bis maximal 50 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 5 bis 45 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 10 bis 40 Gew.-% enthält.

3. Tablette oder Phase einer Tablette nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie das Builder-Additiv in Mengen von 20 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 25-55 Gew.-% und insbesondere in Mengen bis 45 Gew.-% enthält.

4. Tablette oder Phase einer Tablette nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Builders-Additiv enthält, welches 50 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 90 Gew.-% und insbesondere 65 bis 85 Gew.-% kristallines schichtförmiges Silicat der Formel (I), 2 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 10 bis 25 Gew.-% polymere Polycarbonäure und 4 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 7 bis 12 Gew.-% Wasser enthält.

5. Tablette oder Phase einer Tablette nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die (co-)polymere Polycarbonäure in dem Builder-Additiv eine Molmasse von 1000 bis 100000 g/mol, vorzugsweise von 2000 bis 75000 g/mol und insbesondere von 2000 bis 35000 g/mol aufweist, wobei der Neutralisationsgrad der Säuregruppen 0 bis 90%, vorzugsweise 10 bis 80% und insbesondere 30 bis 70% betragt.

6. Tablette oder Phase einer Tablette nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Tablette kein Sprengmittel auf Basis von Polyvinylpyrrolidin oder natürlichen Polymeren oder modifizierten Naturstoffen, wie Cellulose und Stärke oder ihren Derivaten, wie Maltodextrin oder Caseinderivaten, insbesondere kein mikrogestalltene Cellulose, und als Tablettierhilfsmittel, ausschließlich Staubbinden ist, insbesondere kurzkettige Polyethylenglykole mit Molmassen < 800 g/mol, oder Paraffine, enthält.

7. Tablette oder Phase einer Tablette nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Tablette um eine Wasserenthärtetablette handelt, die vorzugsweise 60-100 Gew.-% Buildersubstanzen, besonders bevorzugt über 80 Gew.-% Buildersubstanzen enthält.

8. Tablette oder Phase einer Tablette nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Tablette 10 bis 40 Gew.-%, insbesondere 15 bis 30 Gew.-% an Polycarbonäuren oder Polycarbonäuremersalzen und 10 bis 50 Gew.-%, insbesondere 20 bis 45 Gew.-% Alkalicarbonat, -b-carbonat oder -sesquicarbonat enthält.

9. Tablette oder Phase einer Tablette nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Tablette um eine Wasserenthärtetablette handelt, die 10 bis 40 Gew.-%, insbesondere 15 bis 30 Gew.-% an Polycarbonäuren oder Polycarbonäuremersalzen und 10 bis 50 Gew.-%, insbesondere 20 bis 45 Gew.-% Alkalicarbonat, -b-carbonat oder -sesquicarbonat enthält.

zusammen mit einem Stoff aus einem Gruppen der Beschreibung der Formel (II) bestehend aus einem Diamin, Parfumträger, Fluoreszenzfarbe, Farbstoffen, Schimmelfärbemitteln, Sulfonat- und Ammoniumsalzen, (co-)polymeren

# DE 199 42 796 A 1

sehen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren und Farbübertragungsinhibitoren enthält.

12. Verfahren zur Herstellung von Tabletten, die Buildersubstanzen und ggf. weitere Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln enthalten, oder Phasen derartiger Tabletten, dadurch gekennzeichnet, daß ein pulverförmiges bis granuläres Additiv, welches als wesentliche Bestandteile ein kristallines schichtförmiges Silicat der allgemeinen Formel (I)



worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 2,2 ist und y für eine Zahl von 0 bis 33 steht, und (co-)polymere Polycarbonsäure enthält, mit weiteren Buildersubstanzen und gegebenenfalls Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln zu einem Vorgemisch vermischt wird und dieses Vorgemisch ohne den Zusatz zusätzlicher Sprengmittel, die keine Builderwirkung aufweisen, und mit maximal 2 Gew.-% Tablettierhilfsmittel zu Tabletten oder Phasen von Tabletten verpreßt wird

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Builder-Additiv in Mengen von 20 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 25 bis 55 Gew.-% und insbesondere in Mengen bis 45 Gew.-% eingesetzt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß ein Builder-Additiv eingesetzt wird, welches 50 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 90 Gew.-% und insbesondere 65 bis 85 Gew.-% kristallines schichtförmiges Silicat der Formel (I), 2 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 10 bis 25 Gew.-% (co-)polymere Polycarbonsäure und 4 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 7 bis 12 Gew.-% Wasser enthält, wobei die (co-)polymere Polycarbonsäure eine Moltmasse von 1000 bis 100000 g/Mol, vorzugsweise von 2000 bis 75000 g/Mol, insbesondere von 2000 bis 35000 g/Mol aufweist und der Neutralisationsgrad der Sauregruppen 0 bis 90%, vorzugsweise 10 bis 80% und insbesondere 30 bis 70% beträgt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Vorgemisch zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Enzyme, pH-Stoffmittel, Dufstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Silikonole, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren und Farbübertragungsinhibitoren enthält.

16. Verwendung eines pulverförmigen bis granulären Additivs, welches als wesentliche Bestandteile ein kristallines schichtförmiges Silicat der allgemeinen Formel (I)



worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 2,2 ist und y für eine Zahl von 0 bis 33 steht, und (co-)polymere Polycarbonsäure enthält, als Tablettierhilfsmittel und Sprengmittel in Tabletten oder einzelnen Phasen von Tabletten.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -